

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年8月15日 (15.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/062917 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 3/14, C01F 17/00, B24B 57/04, 37/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00762
- (22) 国際出願日: 2002年1月31日 (31.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-30774 2001年2月7日 (07.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 昭文 (ITO, Terunori) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 素材事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP). 望月 直哉

(MOCHIZUKI, Naoyoshi) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 素材事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP). 渡辺 広幸 (WATANABE, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 素材事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP). 内野 義嗣 (UCHINO, Yoshitsugu) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 素材事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP). 下河原 明 (SHIMOGAWARA, Akira) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 素材事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中大輔 (TANAKA, Daisuke); 〒113-0033 東京都文京区本郷1丁目15番2号 第1三沢ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, BR, CN, EE, IN, KR, PL, US, VN.

(84) 指定国 (広域): ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: CERIUM BASED ABRASIVE MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: セリウム系研磨材及びその製造方法

(57) Abstract: A cerium based abrasive material comprising cerium oxide as a primary component, characterized in that it exhibits a  $L^*$  value of 65 to 90, an  $a^*$  value of 0 to 15, and a  $b^*$  value of 10 to 30, as represented by the  $L^*a^*b^*$  colorimetric system; and a method for preparing the cerium based abrasive material. It has been found that a cerium based abrasive material having a color within a specific range, or the one containing fluorine with stability, exhibits a satisfactorily great finishing removal rate together with satisfactorily reduced degree of flaw, that is, exhibits excellent finishing characteristics. The above abrasive material is an example of such excellent cerium based abrasive materials.

(57) 要約:

研磨材の色を一定の範囲にすること、または、フッ素を安定的に含有させることで、研磨速度が十分に大きく、しかも研磨傷の発生が少ない、研磨特性に優れるセリウム系研磨材及びその製造方法を提供する。例えば、セリウム系研磨材としては、次のようなものを挙げることができる。酸化セリウムを主成分とするセリウム系研磨材であって、その色を  $L^*a^*b^*$  表色系で表した場合に、 $L^*$  の値が 65 以上 90 以下で、 $a^*$  の値が 0 以上 15 以下で、 $b^*$  の値が 10 以上 30 以下であるセリウム系研磨材、である。

WO 02/062917 A1

WO 02/062917 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

### セリウム系研磨材及びその製造方法

#### 発明の属する技術分野

本発明は、セリウム系研磨材及びその製造方法に関し、特に、研磨速度と研磨後の表面性が良好な、研磨特性に優れるセリウム系研磨材及びその製造方法に関する。

#### 従来技術

近年、様々な用途に研磨材が用いられている。この中で特に、光ディスク用ガラス基板、磁気ディスク用ガラス基板、半導体製造に用いるフォトリソマスク用ガラス基板、LCD用ガラス基板等のガラス基板や光学用レンズ等においては、高精度の表面研磨が要求される。

これらの表面研磨には、希土類酸化物、特に酸化セリウムを主成分とするセリウム系研磨材（以下、「セリウム系研磨材」と記す。）が用いられている。酸化セリウムは、ガラスの研磨において酸化ジルコニウムや二酸化ケイ素に比べて研磨特性が優れているからである。例えば、酸化セリウムは、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム等に比べて研磨速度が大きいので、より迅速な研磨の実行が可能である。また酸化セリウムは、硬度があまり高くないため、これを研磨に用いると、研磨後、より滑らかなガラス表面を得ることが可能である。

しかし、セリウム系研磨材の研磨特性は、酸化セリウムやフッ素(F)等の含有率、比表面積等の多くの因子によって決まるものである。したがって、研磨特性を制御するには、個々の特性を正確に評価して、総合的に判断しなければならないという問題がある。

また、セリウム系研磨材の製造条件も重要である。例えば、最も重要な工程の一つとして、製造過程後半にある焙焼工程を挙げることができる。焙焼工程はセリウム系研磨材用原料を酸化雰囲気中で高温に

する工程であり、この工程では、研摩特性を決める重要な因子の一つであるフッ素が原料中から散逸しやすい。したがって、焙焼工程を適切にコントロールする必要がある。特に連続的に焙焼できる装置を使用する場合は、焙焼状況を早く的確に判断することが難しいため、コントロールが難しいという問題がある。

本発明は、このような問題に対応してなされたものであり、研摩特性に優れるセリウム系研摩材およびその製造方法を提供することを課題とする。

#### 発明の開示

セリウム系研摩材を使った研摩においては、研摩速度が大きい（研摩効率の高い）と同時に傷のないこと、さらには研摩後の残留研摩材の洗浄性に優れていることが求められる。このような目的を達成するために、研摩粒子の大きさをはじめとした各種物性値、及び化学組成について検討が行われ、さまざまな最適化が行われている。本発明者らは、このような従来から行われてきた研摩材の特性の観点にとらわれず、研摩評価に優れた研摩材についてさまざまな検討を行った。その結果、セリウム系研摩材の色と研摩評価に関連性があることを見いだした。そして、さらに検討した結果、セリウム系研摩材の色の最適化を行うことで優れた研摩材が得られることを見だし、本発明をするに至った。

本発明は、酸化セリウムを主成分とするセリウム系研摩材において、セリウム系研摩材の色を $L^*a^*b^*$ 表色系で表した場合に、 $L^*$ の値が65以上90以下であることを特徴とする。

JIS Z 8729に定義されている $L^*a^*b^*$ （エルスター、エースター、ピースター）表色系は、色の管理のために産業界において非常によく使われており、 $L^*$ の値、 $a^*$ の値、 $b^*$ の値（以下、それぞれ「 $L^*$ 値」、「 $a^*$ 値」、「 $b^*$ 値」と記す。）で色を表すものである。

L\*は明るさを表し「明度指数」とも呼ばれる。また、a\*とb\*は色相と彩度を表しており「クロマティックネス指数」とも呼ばれる。L\*a\*b\*表色系では、L\*値が大きいほど白に近い色であり、小さいほど黒に近い色であることを示す。そして、a\*値がプラス側に大きくなるにつれて赤系の色が強くなり、小さくなる（マイナス側に大きくなる）につれて緑系の色が強くなる。また、b\*値がプラス側に大きくなるにつれて黄系の色が強くなり、小さくなる（マイナス側に大きくなる）につれて青系の色が強くなる。また、a\*値、b\*値がともに0であると無彩色である。

検討の結果、セリウム系研磨材は、L\*値が小さい状態は、研磨材の粒成長が進みすぎた状態であり、研磨時の傷の発生原因となる粗粒子が多い状態であることを見出した。このような状態の研磨材を用いると、研磨傷が発生しやすく、研磨された表面の平滑性が得られない。そして、L\*値が大きい状態は、焙焼による粒成長が十分に進んでいない状態であり、十分な研磨速度が得られず、分散媒への均一な分散が困難であり、巨大な凝集粒子が残り傷が発生しやすいことを見出した。このような検討の結果、L\*の値が65以上90以下、好ましくは70以上80以下であるセリウム系研磨材は、傷が生じにくく平滑性に優れるなど、研磨特性に優れていることを見出した。

そして、L\*a\*b\*表色系におけるa\*の値は、0以上15以下であるのが好ましい。

この範囲よりもa\*値が小さいと、フッ素の含有率が低く、ガラス研磨の際に必要なケミカル反応が得られず、研磨表面の微細な凹凸を平滑にすることができないからである。他方、この範囲よりもa\*値が大きいと、研磨効果は高いものの、過剰のフッ素を含有した状態であり好ましくないからである。さらに、粗粒子の含有率が高く、研磨傷が生じやすい。これは、焙焼時に粒成長が進みすぎた結果であると考えられる。これらの点を総合的に考慮すればa\*の値は、5以上15以下がより好ましい。

また、 $L^*a^*b^*$ 表色系における $b^*$ の値は、10以上30以下であるのが好ましい。

この範囲よりも $b^*$ 値が小さいと、フッ素及び酸化プラセオジムの含有率が低く、ガラス研摩の際に必要なケミカル反応が得られず、研摩表面の微細な凹凸を平滑にすることができないからである。他方、この範囲よりも $b^*$ 値が大きいと、研摩効果（研摩効率）は高いものの過剰のフッ素を含有した状態であり、また研摩傷の原因となる粗粒子が多く発生した状態であるため好ましくない。これは、焙焼時に粒成長が進みすぎた結果であると考えられる。そして、これらの点を総合的に考慮すると、 $b^*$ の値は、20以上25以下がより好ましい。

以上の説明から解るように、 $L^*a^*b^*$ 表色系の $L^*$ 値が65以上90以下であり、 $a^*$ 値が0以上15以下であり、 $b^*$ の値が10以上30以下であるセリウム系研摩材は、研摩速度が十分に大きく、研摩傷が非常に少なく、かつ残留研摩材もほとんどなく、しかもこれらの優れた研摩特性が安定して得られる。したがって、特に研摩後の表面平滑性が求められる精密研摩用途として好適である。また、 $L^*$ 値が70以上80以下であり、 $a^*$ 値が5以上15以下であり $b^*$ 値が20以上25以下であればさらに一層好ましい。なお、 $L^*$ 値、 $a^*$ 値及び $b^*$ 値は、人間の目視や測定装置によって認識できる。したがって、例えば、セリウム系研摩材の色と標準品とを見比べることで研摩材の色を特定してその品質を判断あるいは管理したり、測定装置を用いて色を特定してその品質を判断あるいは管理することができる。

なお、セリウム系研摩材を所望の色にする色の管理は、フッ素含有率の管理、さらには酸化プラセオジムの含有率の管理等を行うことにより実現可能である。例えば、製造過程の焙焼工程において研摩材粉末の色を測定し、焙焼温度・焙焼時間・焙焼炉内のガス流通状況・焙焼炉への供給速度等を調整することで $L^*a^*b^*$ 表色系における $L^*$ 値、 $a^*$ 値及び $b^*$ 値を容易に一定の範囲にすることができる。セリウム系研摩材の色を上記一定の範囲にすることで、研摩速度、研摩傷、

残留研摩材等の関する研摩特性を容易に制御することができる。

ところで、セリウム系研摩材には、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) 以外の希土類酸化物として、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化ネオジム ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )、酸化プラセオジム ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )、酸化サマリウム ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) 等が含まれている。希土類元素は、化学的・物理的性質が似ているために、分離しにくい、研摩材としての効果を大きく阻害することはない。研摩材として用いられるものは、酸化セリウムを主成分とするものであり、一般に、全希土類酸化物（以下、TREO）に占める酸化セリウムの割合、すなわち含有率は30wt%以上必要である。TREO中の酸化セリウムの含有率が30wt%未満では、十分な研摩速度が得られず研摩材として実用的でないからである。この値が30wt%以上あれば研摩用途、特にガラス研摩用途として使用できる。

また、セリウム系研摩材には、希土類酸化物以外にも、バストネサイト等の鉱石に含有されていた、例えば、Si、Al、Na、K、Ca、Ba等の酸化物あるいは酸化物を除く化合物が残留している。これらは、研摩材としての機能を有するものもあるが低く、また、研摩傷の発生の原因となる。このために、セリウム系研摩材中のTREOの含有率を80wt%以上99wt%以下にする。TREOが80%未満では、研摩傷が多く発生する。TREOが99%を越えると、純度を高くするために生産性が低下する。

さらに、セリウム系研摩材、特にガラス用の研摩材としては、フッ素成分を含有していることが重要である。すなわち、フッ素成分を有することによって、化学的研摩が可能となり、研摩表面の平滑性が高くなるものと考えられるからである。

このような検討の結果、本発明のセリウム系研摩材は、セリウム系研摩材中のTREOの含有率が80wt%以上99wt%以下であり、かつTREOに対するフッ素の含有率が0.5wt%以上10wt%以下であるのがより好ましいことが解った。

TREOに対するフッ素の含有率が0.5 wt%以上であれば、単純に物理的研摩だけでなく、フッ素によるケミカル的反応により、特にガラス研摩用途として優れた研摩効果が得られることが解ったからである。換言すれば、フッ素が0.5 wt%未満では研摩速度が小さく実用的でないことが解ったからである。また、フッ素の含有率が1.0 wt%を越えると、焙焼炉内が腐食しやすくなり、排ガス処理コストが大きくなるという不具合がある。

なお、フッ素の含有率は、TREOを測定したものと同一試料についてフッ素を定量し、TREOに対する含有率に換算して求めた値である。このようにしたのは、TREO測定時にフッ素の大部分が失われてしまうため、TREO測定によって得られた試料についてフッ素を測定しても正確な値は得られないからである。

そして、セリウム系研摩材は、TREO中の酸化プラセオジムの含有率が1 wt%以上1.0 wt%以下であるものがより好ましい。

上述したように、セリウム系研摩材、特にガラス用研摩材としては、フッ素成分を含有していることが重要である。したがって、焙焼時にフッ素の散逸が進みすぎると、研摩材が含有するフッ素成分が少なくなりすぎる可能性が高く好ましくない。そこで、焙焼工程について検討したところ、焙焼条件を一定にしても焙焼工程におけるフッ素成分の散逸の度合いに違いがあることが見いだされた。

さらに、セリウム以外の希土類元素と、フッ素との焙焼時における化学挙動について検討した。その結果、焙焼工程におけるフッ素の散逸を防止する効果としてセリウム以外の各種軽希土の有効性を見だし、その中でも酸化プラセオジムなどのプラセオジム化合物の存在がフッ素の散逸防止効果に対して優れていることを見いだしたのである。例えば、フッ素がプラセオジムのフッ素含有化合物として固定されている場合に、フッ素成分に由来すると思われる、研摩における化学研摩作用が得られ、これにより大きい研摩速度が得られ、かつ優れた表



面平滑性が得られた。

散逸防止効果に優れる理由としては次のようなことが考えられる。まず、プラセオジム化合物（例えば酸化プラセオジム）中のプラセオジムは、その酸化数が希土類元素において一般的に見られる+3だけではなく、+3より大きな値を取り得、特に酸化プラセオジムでは+3より大きな値が安定であること、そしてプラセオジムは酸化物とフッ化物の複合組成物を形成し、これが熱的に安定であること等である。

このような検討結果から、酸化プラセオジムなどのプラセオジム化合物は焙焼時のフッ素の散逸を防止することが解った。そして酸化プラセオジムの含有率を適当な割合に調節することでセリウム系研摩材用原料の粒成長を調節できることが解った。そこで、研摩にとって必要とされるフッ素の含有率と、酸化プラセオジムの含有率とについて、さらに検討した。

その結果、酸化プラセオジムの含有率は、上記したように、1 wt%以上10 wt%以下であるのがより好ましいことが解った。酸化プラセオジムの含有率が1 wt%未満では、焙焼時におけるフッ素の散逸が防止できないからである。また、含有率が低い場合は粒成長が進まず、得られたセリウム系研摩材が十分な研摩速度を有していないことがある。さらに、酸化プラセオジムの含有率を研摩材製造段階で1 wt%未満に調節するためには、酸化プラセオジムなどのプラセオジム化合物を除去する特別な処理が必要となり、コスト的にも問題がある。他方、酸化プラセオジムの含有率が10 wt%を超えると、焙焼工程におけるフッ素の固定は十分であり、十分に大きい研摩速度が得られるが、粒成長が進みすぎるという問題がある。また、酸化プラセオジムの含有率が高すぎてセリウム系研摩材の色が濃くなりすぎるため、特に $a^*$ 値による測色結果の差がつきにくくなり、測色による研摩材の品質管理等が難しくなる。そして、酸化プラセオジムは、酸化セリウムに比べ親水性が高く、研摩材スラリーとした場合、そのpHが変化するため研摩速度が変化するという問題が発生する。

また、セリウム系研摩材は、研摩材粒子の比表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であるのが好ましい。

比表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  未満では、研摩速度は十分に大きいものの、研摩精度が低く研摩傷が多いという問題がある。そして、比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  を越えると、十分に分散したスラリーを使用できれば研摩後滑らかな研摩表面が得られるが、十分に分散したスラリーを調製すること自体が困難である。また、十分な研摩速度が得られないため、ガラス等を研摩する作業効率が低く実用的ではない。また、残留研摩材も多くなるために、特に精密研摩用研摩材としては問題がある。

この点、比表面積の値を上記範囲にすれば、研摩速度が十分に大きく、研摩時に研摩傷がよりつきにくく、研摩後より滑らかな研摩表面が形成され、しかも研摩後の研摩面に残留する研摩材がより少ないという、より研摩特性に優れる研摩材が得られる。

なお、本発明に係るセリウム系研摩材は、これを水又は有機溶媒に混合して分散させることにより得られる研摩材スラリーとして用いられる。研摩材スラリー中のセリウム系研摩材（固形分）の濃度は、好ましくは  $1 \text{ wt}\%$  以上  $40 \text{ wt}\%$  以下、より好ましくは  $5 \text{ wt}\%$  以上  $30 \text{ wt}\%$  以下である。有機溶媒としては、アルコール、多価アルコール、テトラヒドロフラン等が例示される。セリウム系研摩材を  $1 \text{ wt}\%$  以上  $40 \text{ wt}\%$  以下含有するとしたのは、 $1 \text{ wt}\%$  未満ではスラリーが低濃度であるため研摩効率が悪く、また多量の研摩廃液が発生するために好ましくないからである。他方、 $40 \text{ wt}\%$  を越えると、スラリーの粘度が高くなりスラリーの定量・均一供給が困難となり研摩が不均一となりやすく、やはり好ましくないからである。

このスラリー研摩材は、分散剤、固化防止剤、pH調整剤等の添加剤を含んでもいてもよい。添加剤としては、ヘキサメタリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、結晶セルロース、第二リン酸カルシウム、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ソーダホルマリン縮合物、合成二酸化ケイ素、ポリア

クリル酸ナトリウム等のポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール等が例示される。これらの添加剤は、セリウム系研摩材と混合して添加剤を含有するセリウム系研摩材としてからスラリー化してもよいし、予め水又は有機溶媒に添加剤を溶解または分散させてからセリウム系研摩材を分散させてもよいし、セリウム系研摩材と水又は有機溶媒をスラリー化しているときに添加してもよい。添加剤重量は、通常セリウム系研摩材（固形分）重量に対して0.1 wt%以上4 wt%以下である。これは、0.1 wt%未満では分散、固化防止、pH調整等の効果が不十分であり、また、4 wt%を越えると効果がほとんど増加せず、逆に効果が低下する場合もあるためである。

また、上記課題を解決するために、セリウム系研摩材を製造する方法について検討した。セリウム系研摩材は、セリウム系研摩材用原料を、粉碎し、必要によりフッ素処理し、焙焼、解砕、分級の各工程を経て製造される。なお、フッ素処理では、フッ酸、フッ化アンモニウム等を用いて公知の処理方法を任意に用いることが可能である。

発明者等は、これらの工程のうち焙焼工程に着目して検討を行った。この焙焼工程は、粒子の焼結を進めて粒成長を促す工程であるが、同時にフッ素が散逸する工程でもある。したがって、焙焼工程において、粒成長およびフッ素含有率の両方をコントロールできれば、より研摩特性に優れるセリウム系研摩材を製造する上で好ましい。そこで、フッ素の散逸をコントロールする焙焼方法を検討した。

その結果、焙焼によってフッ素は散逸するが、焙焼前のフッ素含有率に基づいて焙焼後のフッ素含有率を制御することで、安定した研摩材の焼結を行い、かつ化学研摩に必要なフッ素量を保持できることが解った。すなわち、発明者等は、焙焼前後におけるフッ素の含有率を測定し、この低減量を制御することによって、研摩特性ひいては研摩評価に優れるセリウム系研摩材を製造することができることを見出し

た。

本発明は、セリウム系研摩材用原料を焙焼する工程を有する、セリウム系研摩材の製造方法において、焙焼前のTREOに対するフッ素の含有率がF1（以下、単に「F1」と記す）であり、焙焼後のTREOに対するフッ素の含有率がF2（以下、単に「F2」と記す）である場合に、これらの比である $F2/F1$ は0.7以上1以下であることを特徴とするセリウム系研摩材の製造方法である。

$F2/F1$ が0.7未満の場合では、粒成長が進みすぎ、研摩傷の発生の原因になる粗粒子の量が多くなるという問題があるからである。このような問題は、例えば焙焼温度が高く、または焙焼時間が長すぎるために生ずる。また、 $F2/F1$ が0.7未満の場合、排ガス処理コストが大きくなるという不具合がある。なお、外部からフッ素成分を供給しない限り、 $F2/F1$ が1を越えることはなく、通常1未満になる。また、 $F2/F1$ は0.75以上で0.95以下が好ましい。この範囲であれば、焙焼のより安定した操業が可能である。

この製造方法では、 $F2/F1$ が0.7以上1以下になるように、焙焼温度・焙焼時間・焙焼炉内のガス流通状況、焙焼炉への供給速度などを調整して焙焼を行う。すると、フッ素含有率の制御が簡単に行われ、研摩特性や研摩評価が適宜調節される。これにより、研摩時に傷が生じにくく、研摩後に得られた被研摩面の平滑性に優れるなど、研摩特性に優れるセリウム系研摩材が製造される。このように、本発明の製造方法は、焙焼工程において焙焼温度、焙焼時間、時間あたりの焙焼量、その他各種操業条件を個々にコントロールするのではなく、フッ素の含有率だけに着目してその比率をコントロールするだけでよい点が特徴である。このような方法は、焙焼時の管理が極めて簡便かつ容易であり、好ましい。

また、このセリウム系研摩材の製造方法によってセリウム系研摩材

の色の管理を行うことについて検討した。セリウム系研摩材の色は、フッ素の含有率、酸化の程度、粒子の大きさ等を表す比表面積などに影響されるものである。したがって、これらを制御してセリウム系研摩材用原料を所望の色にすることで、研摩特性に優れるセリウム系研摩材を製造できる。ところが、従来、色の管理の簡便な方法、特に焙焼工程における色の管理の簡便な方法はなかった。例えば、先に説明したように、焙焼工程における焙焼温度・焙焼時間・焙焼炉内のガス流通状況・焙焼炉への供給速度等を調整することでセリウム系研摩材の色の管理を行うことができるが、必ずしも正確にセリウム系研摩材を所望の色にできるとは限らない。

検討の結果、本発明のセリウム系研摩材の製造方法は、セリウム系研摩材の色の管理を行う場合に好適であることが見出された。本製造方法は、上述したように、焙焼工程として極めて簡便かつ容易な手段を用いるものであり、セリウム系研摩材の色の調節を比較的容易に行うことができるためであると考えられる。

例えば、本発明に係るセリウム系研摩材の製造方法の焙焼工程によって、 $F2/F1$ が0.7以上1以下になるようにすると、 $L^*a^*b^*$ 表色系で表した場合の $L^*$ 値が65以上90以下の色をしたセリウム系研摩材が製造される。このようにして製造されたセリウム系研摩材は、先に説明した通り、研摩速度が十分に大きく、研摩傷が少なく、滑らかな研摩精度のよい研摩表面を得ることができ、しかも残留研摩材が少ないという利点を有する。

また、本発明のセリウム系研摩材の製造方法で用いられるセリウム系研摩材用原料としては、TREO中の酸化プラセオジムの含有率が1wt%以上10wt%以下であり、焙焼前のTREOに対するフッ素の含有率 $F1$ が0.5wt%以上14.3wt%以下であるものが好ましい。

セリウム系研摩材のTREOに対するフッ素含有率は、 $F2$ （焙焼後のTREOに対するフッ素の含有率）とみなすことができる。した

がって、F 2 は例えば 0.5 wt% 以上 10 wt% 以下が好ましいことになる。ここで、先に説明した「F 2 / F 1 は 0.7 以上 1 以下である」という製造条件を考慮すると、F 1 は少なくとも 0.5 wt% 以上 14.3 wt% 以下が好ましいということになる。つまり、F 1 は 0.5 wt% 以上 14.3 wt% 以下が好ましい。また、より確実に F 2 が 0.5 wt% 以上 10 wt% 以下になるようにするには、F 1 は 0.7 wt% 以上 10 wt% 以下が好ましい。このような範囲が好ましい理由は先に説明したとおりである。また、セリウム系研磨材の製造では、フッ素の含有率が高い場合に、焙焼時の排ガス処理が必要になり、炉内材料の腐食の問題が発生するという不具合がある。この点を考慮すると F 1 は 10 wt% 以下が好ましい。

そして、焙焼工程において F 2 / F 1 をコントロールすると共に、さらに原料の TREO 中の酸化プラセオジムの含有率と焙焼前の TREO に対するフッ素の含有率 F 1 をコントロールすることで、L\* 値が 65 以上 90 以下であるだけでなく、a\* 値が 0 以上 15 以下であり、b\* 値が 10 以上 30 以下の研磨材を容易に製造できる。

また、セリウム系研磨材用原料中の TREO に対するフッ素の含有率が 0.5 wt% 未満である場合、または、0.5 wt% 以上であっても、さらに TREO に対するフッ素の含有率を高めたい場合は、既に述べたフッ化処理を行って、F 1 を 0.5 wt% 以上 14.3 wt% 以下にする。なお、製造されるセリウム系研磨材の TREO の含有率、TREO 中の酸化セリウム、酸化プラセオジムの含有率、さらにはフッ素の含有率については先に説明したとおりである。

そして、TREO 中の酸化セリウムや、酸化プラセオジム等の希土類酸化物の含有率は、セリウム系研磨材用原料とセリウム系研磨材との間で変化はない、とみなすことができる。したがって、セリウム系研磨材用原料は、TREO 中の酸化セリウム及び酸化プラセオジムの含有率がセリウム系研磨材において好ましいとされる範囲の値である

ものを使用するのが好ましい。なお、原料におけるT R E O含有率は、原料中の水分や炭酸根等の含有率によっては、80wt%未満となる場合があるが、通常は不純物が少ないため、焙焼後、T R E O含有率は80wt%以上になるため問題になることはない。

また、焙焼工程は、焙焼温度が600℃以上1200℃以下であり、かつ焙焼時間が1時間以上60時間以下であるのが好ましい。

焙焼工程では、原料である粒状のセリウム含有希土類を、焼結によって適度な研磨速度が得られる大きさに粒成長させる。焙焼手段としては、例えば電気炉、ロータリーキルン等を用いることができる。雰囲気は酸化性雰囲気が好ましく、例えば大気を雰囲気ガスとして用いることができる。一般に、焙焼温度が高いと異常粒成長が起きやすく、研磨材中の粗粒子の量が多くなりやすいが、検討の結果、酸化プラセオジムなどのプラセオジム化合物は異常粒成長を抑制すると共に原料の均一な焙焼を促す効果があり、粗粒子の量を抑制する効果があることが解った。したがって、酸化プラセオジムなどのプラセオジム化合物を含有した原料を用いれば、より高い温度で焙焼することができる。高い温度で焙焼すると、焼結が進みやすいので、平均粒径が大きい研磨材を得る場合や、平均粒径が大きく研磨速度が十分に大きい研磨材を得る場合に特に有効である。原料中における酸化プラセオジムなどのプラセオジム化合物の含有率は特に限定されないが、最終的に、研磨材におけるT R E O中の酸化プラセオジムの含有率が1wt%以上10wt%以下になるような含有率が適切である。なお、セリウム系研磨材の色は焙焼温度の影響も受けるが、上記温度範囲はその点でも好ましいものである。

#### 発明の実施形態

以下、本発明の具体的な実施形態について説明する。

まず、セリウム系研磨材用原料を湿式のボールミルで粉碎し、原料

スラリーを得た。なお、原料としては、バストネサイト精鉱、酸化希土、酸化セリウムを用いた。その後、実施例 1、実施例 2 と比較例 2 ではフッ素処理を行わなかった。他方、実施例 3 と比較例 1 ではフッ素の含有率を多くするために、実施例 4 ないし実施例 6 と比較例 3 では、原料の酸化希土にフッ素を含有させるために、さらに比較例 4 では、酸化セリウムにフッ素を含有させるために、それぞれフッ素処理を行った。その後スラリーを濾過し、120℃で乾燥して粉末を得た。この乾燥後に得られた粉末をそれぞれ800～1,100℃の範囲で3時間焙焼した。そして、焙焼後に得られた粉末を解砕し、10μm以上の粗粒子をできる限り低減するために分級を行い、セリウム系研摩材を得た。

焙焼前の酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )、酸化プラセオジウム( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )の含有率、焙焼前のフッ素含有率( $\langle F1 \rangle$ )、焙焼後のフッ素含有率( $\langle F2 \rangle$ )、焙焼後のTREOの含有率及び焙焼によるフッ素の歩留まり( $\langle F2 / F1 \rangle$ )を測定した。測定結果を表1に示す。

なお、フッ素含有率は、アルカリ溶融・温水抽出・フッ素イオン電極法で測定した値である。これは、以下のような測定法である。まず、研摩材又はその原料を試料として、アルカリ融剤にて溶融し、放冷後温水にて抽出し、定容する。その適量を分取し、バッファー液を添加後、pHを約5.3に調整し、定容して試料溶液を得た。また標準液を準備した。標準液を得る操作は、上記試料を用いておらず、分取後フッ素標準液を添加してフッ素含有率が所望の値になるように調製していること以外は、試料溶液を得る場合と同様である。フッ素濃度を変えて数種類の標準液を得た。このようにして得た標準液及び試料溶液について、フッ素イオン電極を取り付けたイオンメータを用いてフッ素含有率を測定した。具体的には、標準液の測定によって得られる検量線を基に試料溶液のフッ素濃度を求め、当該フッ素濃度を試料の



フッ素含有率に換算した。さらに、得られたフッ素含有率を以下に説明する試料のTREO含有率で割って、TREOに対するフッ素含有率を求めた。なお、焙焼前のフッ素含有率は、焙焼前の試料を120℃で2時間乾燥させ、この試料を用いて焙焼後の研摩材と同様の操作によってフッ素含有率を測定した。

TREO含有率は次のようにして測定した。まず、試料を過塩素酸と過酸化水素とを用いて分解した後、稀酸を溶液に加え、その溶液のpHを約1.5に保持し、沈殿物を得た。この沈殿物を濾別し、得られた沈殿物を1000℃で焙焼した。この焙焼物の重量を測定し、試料の重量に対する焙焼物の重量によってTREO含有率を求めた。

酸化セリウム、酸化プラセオジムの含有率は、アルカリ融剤およびICP発光分光法を用いて測定した。まず、試料を酸溶解又はアルカリ溶融し、その後、その適量を取り、定容して試料を得た。また、セリウム等の濃度を変えた標準試料を数種類準備した。そして、標準試料についての測定により得られる、セリウム等の濃度を示す検量線を基に試料のセリウム等の含有率を定量し、酸化セリウム、酸化プラセオジムの含有率に換算した。この試料の酸化セリウム、酸化プラセオジム含有率と試料のTREO含有率からTREO中の酸化セリウム、酸化プラセオジム含有率を求めた。

＜表 1：化学分析結果及びフッ素の歩留まり＞

	原料	焙焼前化学分析			焙焼工程	焙焼後化学分析		
		CeO <sub>2</sub> /TREO (wt%)	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> /TREO (wt%)	F/TREO <F1> (wt%)	焙焼温度 (°C)	TREO (wt%)	F/TREO <F2> (wt%)	フッ素の歩留まり <F2/F1>
実施例1	バストネサイト	50	3	8	800	83	6.7	0.84
実施例2	バストネサイト	50	3	8	900	85	6.0	0.75
実施例3	バストネサイト	50	3	10	1000	89	7.1	0.71
実施例4	酸化希土	60	5	8	850	90	7.1	0.89
実施例5	酸化希土	60	5	8	900	92	6.8	0.85
実施例6	酸化希土	60	5	8	1000	93	6.1	0.76
比較例1	バストネサイト	50	3	15	1000	84	7.3	0.49
比較例2	酸化希土	60	5	<0.1	900	97	<0.1	— <sup>1)</sup>
比較例3	酸化希土	60	5	8	1100	94	4.3	0.54
比較例4	酸化セリウム	99	0	3	800	99	<0.1	<0.03

\* 1) 有意な数値を算出できなかった。

表 1 から明らかなように、実施例 1 ないし 6 は、フッ素の歩留まり (F 2 / F 1) が 0. 7 以上であった。酸化セリウム、酸化プラセオジウム、フッ素の含有率が所定範囲であることに起因する効果であると考えられる。他方、比較例 1 は、歩留まりが低くかった。酸化プラセオジウムに対するフッ素が多すぎるためであると考えられる。比較例 3 は、フッ素の歩留まりが低くかった。焙焼温度が高いためであると考えられる。比較例 4 は、ほとんどのフッ素が散逸しており、焙焼でフッ素の散逸を防止できなかった。酸化プラセオジウムを含有していないためであると考えられる。

また、各実施例および比較例で得られたセリウム系研摩材について、色の測定（色差色彩計：CR-300、ミノルタ社製）と、比表面積の測定（窒素ガスを用いたBET比表面積測定装置：マルチソープ、湯浅アイオニクス社製）を行った。さらに、最終的に得られたセリウム系研摩材の研摩特性を測定するために研摩試験を行った。これらの測定結果及び研摩試験の結果を表 2 に示す。ところで、色の測定は、

焙焼後の解砕後、つまり分級工程前にも行ったが、分級前と分級後の研磨材製品とで、色はほとんど同じであったので、表2ではセリウム系研磨材の色を示すこととした。

なお、研磨試験では、オスカー型研磨試験機（HSP-2I型、台東精機（株）社製）を用いた。研磨試験機には、粉末状のセリウム系研磨材を水に分散させて調製した、研磨材濃度が10wt%のセリウム系研磨材スラリーを用いた。そして、研磨対象は65mmφの平面パネル用ガラス材料であり、ポリウレタン製の研磨パッドを用いた。また、研磨条件は、ガラス材料の回転数が1700rpm、パッドの押圧力が98kPa（1kg/cm<sup>2</sup>）、研磨時間が10分間であった。

表2中の研磨値は、研磨前後のガラス材料の重量を測定して算出した研磨量に基づく値である。実施例1を100とした相対値で表わした。

研磨傷の評価を次のようにして行った。まず、研磨後の平面パネル用ガラスの表面に光源30万ルクスのハロゲンランプを照射し、反射法によって傷の数と大きさを判別する。そして、傷の数と大きさに応じて100点満点からの減点法により数値化する。表2中の「◎」は95点以上100点以下であり精密研磨用に非常に好適であることを、「○」は90点以上95点未満であり精密研磨用に好適であることを、「△」は80点以上90点未満であり一般研磨用として使用可能であることを、「×」は80点未満であり研磨材として不適であることを、それぞれ示す。

残留研磨材についての評価は次のようにして行った。まず、研磨後のガラスを超音波洗浄機を用いて純水中で洗浄し、無塵状態で乾燥させる。その後、ガラス表面を光学顕微鏡にて観察し、ガラス表面に付着している残留研磨材の有無を観察する。表2中の「◎」は残留研磨材がほとんどなく研磨材として非常に好適であることを、「○」は残留研磨材が若干あるが少なく研磨材として好適であることを、「×」は残

留研摩材が多く研摩材として不適であることを、それぞれ示す。

＜表 2：セリウム系研摩材の色、比表面積及び研摩特性＞

	焙焼後物性測定				研摩評価		
	粉体測色			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	研摩値	研摩傷 <sup>1)</sup>	残留 研摩材 <sup>2)</sup>
	L*値	a*値	b*値				
実施例1	85.52	4.86	17.64	7.9	100	◎	○
実施例2	77.87	5.94	20.78	2.5	180	◎	◎
実施例3	74.53	8.76	22.45	1.6	330	○	◎
実施例4	75.48	11.27	19.84	6.1	120	◎	○
実施例5	74.12	12.55	21.29	3.5	155	◎	◎
実施例6	72.23	14.90	24.12	2.9	170	◎	◎
比較例1	64.43	16.85	18.87	1.0	400	×	◎
比較例2	49.74	11.05	9.36	13.2	25	×	×
比較例3	60.19	19.41	19.28	0.7	450	×	◎
比較例4	94.53	-1.95	2.40	9.5	75	○	×

\* 1) 研摩傷の記号は、以下の意味である。

「◎」: 95点以上100点以下であれば、精密研摩用に非常に好適。

「○」: 90点以上 95点未満であれば、精密研摩用に好適。

「△」: 80点以上 90点未満であれば、一般研摩用として使用可能。

「×」: 80点未満であれば、研摩材として不適。

2) 残留研摩材の記号は、以下の意味である。

「◎」: 研摩材として非常に好適。

「○」: 研摩材として好適。

「×」: 研摩材として不適。

表 2 に示されるように、実施例 1 ないし 6 は、いずれも L\* a\* b\* 表色系における L\* 値が 65 以上 90 以下、a\* 値が 0 以上 15 以下、b\* 値が 10 以上 30 以下の範囲内であり、比表面積が 1 ~ 30  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、研摩特性である研摩値、研摩傷、残留研摩材のいずれもが良好な結果であった。

しかし、比較例 1 は、フッ素を多く含み、比表面積が小さく、研摩傷が多かった。b\* 値は 18.87 であるが、L\* 値が 65 よりも小さく、かつ a\* 値が 15 より大きかった。

比較例 2 は、比表面積が大きく、研摩値が非常に小さく、残留研摩材が多かった。これはフッ素をほとんど含有していないからであると考えられる。L\* 値が 49.74 と 65 よりも小さく、かつ a\* 値が 1

1. 05と15より小さく、さらにb\*値が9.36と10より小さかった。

比較例3は、研摩傷が多かった。b\*値は19.28であるが、L\*値が60.19と65よりも小さく、かつa\*値が19.41と15より大きかった。

比較例4は、残留研摩材が多かった。なお、L\*値が94.53と90よりも大きかった。酸化プラセオジムを含有しないためであると考えられる。また、a\*値が-1.95と符号が逆で、緑方向に色が変わっており、さらにb\*値は2.40と10より非常に小さくなっていた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、研摩速度が十分に大きく、研摩傷の発生が少なく、残留研摩材の少ない研摩特性に優れるセリウム系研摩材を提供することができる。また、このようなセリウム系研摩材の製造方法を提供することができる。提供される研摩材は、光ディスクや磁気ディスク用ガラス基板の製造等において要求される高精度の表面研摩に用いることができる。

## 請求の範囲

1. 酸化セリウムを主成分とするセリウム系研摩材において、  
セリウム系研摩材の色を $L^*a^*b^*$ 表色系で表した場合に、 $L^*$ の値が65以上90以下であることを特徴とするセリウム系研摩材。
2.  $L^*a^*b^*$ 表色系における $a^*$ の値は、0以上15以下である請求項1に記載のセリウム系研摩材。
3.  $L^*a^*b^*$ 表色系における $b^*$ の値は、10以上30以下である請求項1または請求項2に記載のセリウム系研摩材。
4. セリウム系研摩材中の全希土類酸化物(TREO)の含有率は80wt%以上99wt%以下であり、かつTREOに対するフッ素の含有率は0.5wt%以上10wt%以下である請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のセリウム系研摩材。
5. TREO中の酸化プラセオジムの含有率は1wt%以上10wt%以下である請求項4に記載のセリウム系研摩材。
6. セリウム系研摩材粒子の比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1から請求項5のいずれかに記載のセリウム系研摩材。
7. セリウム系研摩材用原料を焙焼する工程を有しており、酸化セリウムを主成分とするセリウム系研摩材の製造方法において、  
焙焼前のTREOに対するフッ素の含有率がF1であり、焙焼後のTREOに対するフッ素の含有率がF2である場合に、これらの比である $F2/F1$ は0.7以上1以下であることを特徴とするセリウム系研摩材の製造方法。
8. セリウム系研摩材用原料は、TREO中の酸化プラセオジムの含有率が1wt%以上10wt%以下であり、焙焼前のTREOに対するフッ素の含有率F1が0.5wt%以上14.3wt%以下である請求項7に記載のセリウム系研摩材の製造方法。
9. 焙焼工程における焙焼温度は、600℃以上1200℃以下であり、かつ焙焼時間は、1時間以上60時間以下である請求項8に記

載のセリウム系研摩材の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00762

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/14, C01F17/00, B24B57/04, B24B37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/14, C01F17/00, B24B57/04, B24B37/00-37/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-67121 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 March, 1997 (11.03.97), Claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 10-226518 A (Toray Industries, Inc.), 25 August, 1998 (25.08.98), Claims; examples; Par. No. [0026] (Family: none)	1-9
A	JP 7-81932 A (Showa Denko K.K.), 28 March, 1995 (28.03.95), Claims; examples; Par. Nos. [0001] to [0002] (Family: none)	1-9
A	JP 10-106990 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Claims; examples (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 April, 2002 (16.04.02)	Date of mailing of the international search report 30 April, 2002 (30.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00762

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-106989 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 10-106986 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Claims; examples (Family: none)	6
P,A	JP 2001-89748 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claims; examples (Family: none)	1-9
E,A	JP 2002-97458 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; examples (Family: none)	1-9